

Bibliographic Information

Manufactur of shaped transparent polycarbonate resins. Ogawa, Noryoshi; Ando, Kazuhiro; Kusakabe, Katsuji; Mori, Juji. (Mitsubishi Gas Chemical Co, Japan). Jpn. Kokai Tokkyo Koho (1996), 5 pp. CODEN: JKXXAF JP 08132437 A2 19960528 Heisei. Patent written in Japanese. Application: JP 94-273860 19941108. CAN 125:118740 AN 1996:469808 CAPLUS (Copyright 2003 ACS on SciFinder (R))

Patent Family Information

<u>Patent No.</u>	<u>Kind</u>	<u>Date</u>	<u>Application No.</u>	<u>Date</u>
JP 08132437	A2	19960528	JP 1994-273860	19941108

Priority Application

JP 1994-273860	19941108
----------------	----------

Abstract

Polycarbonate resin powders are fed into a vented screw extruder at 250-320° under O₂-less atm. to give transparent pellets, whereas N₂ is continuously fed at an amt. 1-5 times $T(L/kg)[T=(1/F)-(1/P)]$ (F=powder bulk d. kg/L, P=pellet d. kg/L) into hopper.

(19)日本国特許庁 (J P)

(12) 公 開 特 許 公 報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開平8-132437

(43)公開日 平成8年(1996)5月28日

(51)Int.Cl. ⁶	識別記号	庁内整理番号	F I	技術表示箇所
B 2 9 B 9/06		9350-4F		
11/10		9350-4F		
// B 2 9 K 69:00				

審査請求 未請求 請求項の数3 O L (全 5 頁)

(21)出願番号	特願平6-273860	(71)出願人	000004466 三菱瓦斯化学株式会社 東京都千代田区丸の内2丁目5番2号
(22)出願日	平成6年(1994)11月8日	(72)発明者	小川 典慶 大阪府豊中市神州町2丁目12番 三菱瓦斯 化学株式会社大阪工場内
		(72)発明者	安藤 和弘 大阪府豊中市神州町2丁目12番 三菱瓦斯 化学株式会社大阪工場内
		(72)発明者	日下部 勝治 大阪府豊中市神州町2丁目12番 三菱瓦斯 化学株式会社大阪工場内

最終頁に続く

(54)【発明の名称】 透明ポリカーボネート樹脂成形材料の製法

(57)【要約】

【目的】 黄着色のない透明なポリカーボネート樹脂成形材料を提供することにある。

【構成】 ポッパー内に下記式で表される量の1～5倍量の窒素ガスが連続的に供給されているベント付き押出機に、ポリカーボネート樹脂粉体を供給し、ポッパー内ポリカーボネート樹脂粉体雰囲気中の酸素濃度を実質的に零として250～320℃で熔融押出してペレット化する。

$$(1/F) - (1/P) = T$$

(式中Fは、ポリカーボネート粉体の嵩密度(kg/l)、Pは熔融ペレット密度(kg/l≒1.2kg/l)、Tは押出吐出量1kg当たりの窒素量(1/kg)

1

【特許請求の範囲】

【請求項1】 ホッパー内に下記式(1)で表される量(T)の1～5倍量の窒素ガスを連続的に送入しているペント付きスクリュウ押出機に、ポリカーボネート樹脂粉体を供給し、ホッパー内ポリカーボネート樹脂粉体雰囲気を実質的に無酸素下として、250～320℃で熔融押出してペレット化することを特徴とする透明ポリカーボネート樹脂成形材料の製法。

$$(1/F) - (1/P) = T \quad \text{----- (1)}$$

(式中Fは、ポリカーボネート粉体の嵩密度(kg/l)、Pは熔融ペレット密度(kg/l≒1.2kg/l)、Tは押出吐出量1kg当たりの窒素量(1/kg)を表す。)

【請求項2】 ホッパー内ポリカーボネート樹脂粉体雰囲気酸素濃度が0.1%以下である請求項1記載の透明ポリカーボネート樹脂成形材料の製法。

【請求項3】 ポリカーボネート樹脂が粘度平均分子量20,000～40,000である請求項1記載の透明ポリカーボネート樹脂成形材料の製法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【産業上の利用分野】 本発明は熔融押出において黄変色の少ない透明ポリカーボネート樹脂成形材料の製法に関する。

【0002】

【従来の技術】 ポリカーボネートは耐熱性、透明性に優れた樹脂であるが、それ故、成形温度が高く、熔融押出時に着色し易いため透明性に劣る場合がある。この着色問題を解決する手段として、リン系、ヒンダードフェノール系等の安定剤を添加することは公知である(特公昭38-16240、特公昭51-21430)が、着色や変色防止のため多量の安定剤を用いるとコストアップとなるばかりでなく、耐加水分解性や成形性に影響を与えるためこれらの使用量は限定される。

【0003】 一方、ディスク成形用ポリカーボネートのペレット化の工程に、熱熔融時褐色異物の発生を抑制するために窒素封入する技術が知られている(特開昭60-184813)。この窒素封入技術では、窒素封入押出では褐色異物発生は抑制できても黄色変色は抑制できないことが述べられているが、380℃の高温下での結果であり、ディスク以外の通常の成形品の押出成形温度での状況についてはなんら言及されていない。

【0004】

【発明が解決しようとする課題】 本発明は、透明ポリカーボネート樹脂の押出時における黄色着色や変色を抑制する技術を提供するものである。

【0005】

【課題を解決するための手段】 本発明者らは上記の課題について鋭意検討を重ねた結果、ポリカーボネート粉体の単位時間当たりの押出量に対し、特定量の窒素ガスを

2

押出ホッパーに供給することにより、黄色着色の少ない透明ポリカーボネートが得られることを見だし、この知見に基づいて本発明を完成するに至った。

【0006】 すなわち、本発明はホッパー内に下記式(1)で表される量(T)の1～5倍量の窒素ガスを連続的に送入しているペント付きスクリュウ押出機に、ポリカーボネート樹脂粉体を供給し、ホッパー内ポリカーボネート樹脂粉末雰囲気を実質的に無酸素下として、250～320℃で熔融押出してペレット化することを特徴とする透明ポリカーボネート樹脂成形材料の製法に関する。

【0007】

【式1】

$$(1/F) - (1/P) = T \quad \text{----- (1)}$$

【0008】 (式中Fは、ポリカーボネート粉体の嵩密度(kg/l)、Pは熔融ペレット密度(kg/l≒1.2kg/l)、Tは押出吐出量1kg当たりの窒素量(1/kg))

【0009】 本発明のポリカーボネート樹脂の製法としては、ビスフェノールAからポリカーボネートを製造する際に用いられている公知の方法、例えばビスフェノールAとホスゲンとの直接反応(ホスゲン法、界面重合法)、あるいはビスフェノールAとビスアリールカーボネートとのエステル交換反応(エステル交換法)などの方法を採用することができるが、ポリカーボネート粉体が得られやすいホスゲン法より製造されることが望ましい。

【0010】 これらの、重合で得られたポリカーボネート樹脂液を十分精製した後、公知の方法で固化し、押出用粉体またはペレットを得る。

【0011】 得られたポリカーボネート樹脂液は、精製されたポリカーボネート樹脂液とするため、通常、ポリカーボネート樹脂重合液から溶媒溶液を分離し、触媒の除去、中和、水洗、濃縮等を行い、さらに遠心分離又は精密濾過等のダスト除去を行うことにより製造される。また、ポリカーボネート樹脂濃度は5～27重量%とするのが好ましい。

【0012】 ポリカーボネート粉体を得るための、ポリカーボネート樹脂液固化方法は、ポリカーボネート溶液からの急速溶媒除去方法、ポリカーボネート溶液に貧溶媒を加えてポリカーボネートを沈澱させる方法、ポリカーボネートを結晶化させて粉碎する方法、ポリカーボネート溶液を温水中、または熱水中で粒状化および溶媒除去を行う方法等があげられる。

【0013】 上記で得られたポリカーボネート粉体は、気流乾燥機、パドル型乾燥機、さらには、螺旋状の金属板が攪拌軸に接続され、かつ回転させることによって粉末を鉛直上方向へ移動させることができる攪拌機を有し、伝熱面を介して粉末を加熱することができる構造を有する堅型乾燥機を用いて乾燥することが好ましい。

3

【0014】本発明のポリカーボネート樹脂粉体は、押出成形が容易であることや着色防止効果が顕著に現れることを考慮した場合、粘度平均分子量20,000~40,000であることが好ましい。分子量が20,000未満の場合、溶融押出時の成形温度が低くて済むことや低溶融粘度によるせん断が少ないため、黄色着色自体が少ない。また、分子量が40,000を越えると通常の押出条件では押出が困難で、押出ペレット化したものをポリカーボネートペレットの主用途である射出成形原料ペレットとして使用するには粘度が高すぎて適当ではない。

【0015】通常のポリカーボネートの押出成形では、溶融時の脱ガス（溶媒、水分等）のために減圧バントを設けた押出成形が一般的であり、バントがない場合素材粉体を十分に乾燥しなければ、ストランド切れやバックフローなど押出困難な場合が多い。通常のバントの真空度は、200mmHg~0.01Torrと用途やバントの数によって任意に設定される。

【0016】ポリカーボネートの溶融押出温度は通常250~320℃程度で、この範囲において押出が容易に行える。320℃を越えるような場合は、特殊なポリカーボネート以外には分解や着色が著しくなる。また、250℃未満であると、熱履歴による着色はかなり抑えられるものの分子量20,000のポリカーボネートであっても溶融粘度が高く、押出機への負荷が大きくなり、安定した押出が困難である。

【0017】ホッパーへ導入される窒素ガスは、前記式(1)に示される量(T)の1~5倍量が設定されるが、通常ポリカーボネート粉体の嵩密度は固形化方法にも左右されるが0.5~0.9g/cm³程度であるので、溶融ペレット密度がおよそ1.2g/cm³であることから、Tは0.3~1.2l/kg程度となる。

【0018】窒素供給量(T)が、1倍未満では押出機に導入される空気量より窒素供給量が少なく酸素が残存し着色防止効果が劣る。供給量(T)が5倍を越えると、ホッパー内でのバックフローが生じ、サージングによるストランド切れや安定した吐出量で押出ができないなどの問題が生じる。

【0019】本発明において、供給される窒素ガスは乾燥状態で、純度は99%以上、好ましくは99.99%以上であり、スクリュウに可能な限り近い部分に供給することが好ましい。また、通常押出機のホッパーは微細なポリカーボネート樹脂粉体を散逸しない程度、作業環境から埃などが入らない程度の準密閉構造になっている。供給量(T)は押出機ホッパーが密閉または準密閉構造であることが前提であり、完全なオープンホッパー（ホッパーに屋根がない構造）のような場合スクリュウに可能な限り近い部分に窒素を供給したとしても、着色防止効果は顕著にみられない。本発明においては、最終的には、ホッパー内ポリカーボネート樹脂粉体雰囲気

4

実質的に無酸素の状態、酸素濃度0.1%未満の状態として溶融押出しペレット化される。酸素濃度が0.1%以上では着色に影響を与える。

【0020】本発明のポリカーボネート樹脂押出成形法は、透明グレードつまり光線透過率を有するものについて評価されるものであり、カーボンブラックや着色顔料を多量に用いた不透明品に適用するものではない。透明グレードには、安定剤（熱安定剤）や離型剤、UV吸収剤等の添加剤の他、透明性を損なわない範囲で、ブルーイング剤等の染料、顔料の添加が可能である。また、窒素封入による着色防止効果が高いため、安定剤添加量を削減する事が可能であり、特に加水分解性の悪い安定剤を削減できる場合、ポリカーボネート成形品の耐加水分解性が向上する。

【0021】

【実施例】次に実施例により、本発明をさらに詳細に説明するが、本発明はこれらの例によってなんら限定されるものではない。

【0022】実施例1

粘度平均分子量21,000、嵩密度0.61g/cm³のビスフェノールA型ポリカーボネート樹脂粉末（三菱ガス化学（株）製ユーピロンS-3000）をバント付き50mm押出機（吐出量36kg/h）のホッパーに投入し、窒素量を吐出量1kg当たり1.6リットル（T値×2）でホッパー最下部より連続的に供給し、ホッパー内粉体酸素濃度を0.1%未満（酸素濃度計で測定し確認）とし、280℃で粉体を溶融押出しペレット化を行った。押出したペレットは、射出成形機（1次圧100Kg/cm²、2次圧50Kg/cm²）を用い、290℃にて厚さ3mm（90mm×50mm）の射出成形品を製造し、色差計を用いてYI値（黄色指数）を測定し、ポリカーボネートの着色について評価した。

【0023】実施例2

押出時の窒素供給量を、吐出量1kg当たり4.0リットル（T値×5）で行った以外は、実施例1と同様に行った。

【0024】実施例3

押出時の窒素供給量を、吐出量1kg当たり0.8リットル（T値×1）で行った以外は、実施例1と同様に行った。

【0025】実施例4

押出時の樹脂温度を320℃にした以外は、実施例1と同様に行った。

【0026】実施例5

押出時の樹脂温度を250℃にした以外は、実施例1と同様に行った。

【0027】実施例6

粘度平均分子量36,000、嵩密度0.70g/cm³のポリカーボネートを用い、押出時の窒素量を吐出量1kg当たり1.2リットル（T値×2）、押出時の樹脂温度を

5

310℃、射出成形時の樹脂温度を320℃にした以外は、実施例1と同様に行った。

【0028】実施例7

ダイヤレジンプルーG（三菱化成（株）製）染料を0.83ppm添加ブレンドした以外は実施例1と同様に行った。

【0029】比較例1

押出時の窒素供給をまったく行わなかった以外は、実施例1と同様に行った。このときのホッパー内粉体酸素濃度20.9%であった。

【0030】比較例2

押出時の窒素供給量を0.5リットルにした以外は、実施例1と同様に行った。このときのホッパー内粉体酸素濃度0.3%であった。

【0031】比較例3

押出時の窒素供給量を5リットルにした以外は、実施例1と同様に行った。押出中溶融樹脂ストランドが不安定になり、何度もストランド切れを起こし安定した運転はできなかった。

【0032】比較例4

押出時の樹脂温度340℃にした以外は、実施例1と同様に行った。

【0033】比較例5

押出時の樹脂温度235℃にした以外は、実施例1と同様に行った。樹脂粘度が高く、押出機負荷が大きくなり、ストランド冷却時応力変形が大きく、カッティング時にベレターザー閉塞現象が発生。安定した運転はできなかった。

【0034】比較例6

粘度平均分子量43,000、嵩密度0.72g/cm³の*30

表 1

実施例及び 比較例	T値倍率	押出温度 ℃	分子量 ×10 ⁴	YI値	押出状態	その他
実施例1	2.0	280	2.1	1.01	良好	
2	5.0	280	2.1	0.98	"	
3	1.0	280	2.1	1.03	"	
4	2.0	320	2.1	1.16	"	
5	2.0	250	2.1	0.98	"	
6	2.0	310	3.6	1.55	"	
7	2.0	280	2.1	-0.37	"	染料あり
比較例1	0.0	280	2.1	1.70	良好	
2	0.6	280	2.1	1.22	"	
4	2.0	340	2.1	1.33	良好	
7	0.0	310	3.6	2.19	良好	
8	0.0	280	2.1	-0.12	"	染料あり
9	0.0	280	2.1	1.38	"	安定剤あり
10	1.0	280	2.1	1.26	"	

【0041】

【表2】

表 2

実施例及び 加水分解試験前 加水分解試験後

6

*ポリカーボネートを用い、押出時の窒素量1.1リットル（T値×2）、押出時の樹脂温度を320℃にした以外は、実施例1と同様に行った。押出機の負荷が大きく、樹脂吐出が不十分であり押出ができなかった。

【0035】比較例7

押出時の窒素供給を全く行わなかった以外は、実施例6と同様に行った。このときのホッパー内粉体酸素濃度20.9%であった。

【0036】比較例8

10 押出時の窒素供給を全く行わなかった以外は、実施例7と同様に行った。このときのホッパー内粉体酸素濃度20.9%であった。

【0037】比較例9

押出時の窒素供給を全く行わず、トリ（2,4-ジ-tert-ブチルフェニル）ホスファイト（旭電化工業（株）製アデカスタブ2112）を安定剤として1000ppm添加した以外は実施例1と同様に行った。このときのホッパー内粉体酸素濃度20.9%であった。

【0038】比較例10

20 押出時のホッパー（内容積18リットル）のフタ（40cm×40cm）をはずし、オープンホッパーとした以外は実施例3と同様に行った。このときのホッパー内粉体酸素濃度1.1%であった。

【0039】実施例1～7、比較例1～10の結果を表1に、実施例1と比較例9の射出成形品を120℃、2Kg/cm²、飽和蒸気下100時間後の粘度平均分子量変化を表2に示す。

【0040】

【表1】

7 比較例	分子量 (0hr)	分子量 (100hr)
実施例1	2.1×10^4	2.0×10^4
比較例9	2.1×10^4	1.3×10^4

8

【0042】

【発明の効果】本発明のポリカーボネート樹脂成形材料の製法は、押出成形時に黄色変色が少なく、透明感のあるクリアーな透明ポリカーボネート樹脂ペレットを連続

的に得ることができる。しかも、熱安定剤を添加するよりも着色防止効果は高く、熱安定剤を削減できるので、耐加水分解性やコスト面で従来のポリカーボネート透明品より優れている。

フロントページの続き

(72)発明者 森 雄二

大阪府豊中市神州町2丁目12番 三菱瓦斯
化学株式会社大阪工場内